

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L6: Entry 1 of 1

File: JPAB

Oct 27, 1995

PUB-NO: JP407282802A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07282802 A

TITLE: POSITIVE ELECTRODE MIXTURE FOR CYLINDRICAL ALKALINE BATTERY

PUBN-DATE: October 27, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SANO, HIROAKI

NISHIDA, KUNIYOSHI

IZUMI, AKIHIDE

NISHIO, MASATAKE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

APPL-NO: JP06066017

APPL-DATE: April 4, 1994

INT-CL (IPC): H01 M 4/06; H01 M 4/62

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a positive electrode mixture for a cylindrical alkaline battery where moldability is excellent and an electrolyte absorption property cannot be deteriorated.

CONSTITUTION: Graphite having an average particle diameter of 5-30 μ m as a conductive assistant is mixed with manganese dioxide of a positive electrode active material, to be thus formed into a hollow and cylindrical shape. 0.5-2% with respect to manganese dioxide, of finely powdery graphite having a particle shape of a scale, an average particle diameter of 2-3 μ m and a distribution width of 0-5 μ m is added into the resultant positive electrode mixture other than the above-stated graphite. Consequently, calcium stearate or zinc stearate as a lubricant becomes unnecessary. The finely powdery graphite prevents peeling-off or a crack on the surface of the positive electrode mixture with excellent moldability. Furthermore, it is possible to improve an electrolyte absorption property of the positive electrode mixture and enhance the performance of a battery.

COPYRIGHT: (C)1995, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-282802

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/06	E		
	4/62	C		

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-66017

(22) 出願日 平成6年(1994)4月4日

(71) 出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 佐野 宏幸

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72) 発明者 西田 国良

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72) 発明者 泉 彰英

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 尾股 行雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 筒形アルカリ電池用正極合剤

(57) 【要約】

【目的】 成形性が良好で且つ電解液の吸液性を低下させることの無い筒形アルカリ電池の正極合剤を提供する。

【構成】 正極活物質の二酸化マンガんに導電助剤として平均粒径5～30 μ mの黒鉛を混合し、中空円筒形に形成してなる筒形アルカリ電池の正極合剤において、正極合剤には前記黒鉛とは別に粒子形状が鱗片状で、且つ平均粒子径が2～3 μ m、分布幅0～5 μ mの微粉末黒鉛を前記二酸化マンガンに対して0.5～2%添加した。

【効果】 上記構成により潤滑剤としてのステアリン酸カルシウム、或いはステアリン酸亜鉛が不要となり、上記微粉末黒鉛により正極合剤表面の剥れや割れ等が防止され、成型性が良好となる。又、正極合剤の電解液吸液性も改善され、電池性能が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質の二酸化マンガんに導電助剤として平均粒径5〜30 μm の黒鉛を混合し、中空円筒形に形成してなる筒形アルカリ電池の正極合剤において、前記黒鉛とは別に粒子形状が鱗片状で、且つ平均粒子径が2〜3 μm 、分布幅0〜5 μm の微粉末黒鉛を前記二酸化マンガんに対して0.5〜2%添加したことを特徴とする筒形アルカリ電池用正極合剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、筒形アルカリ電池用に使用する正極合剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、筒形アルカリ電池の正極合剤としては、正極活物質である二酸化マンガんに導電助剤用の鱗状黒鉛、或いは人造黒鉛等のカーボンを混合して圧縮造粒した顆粒状合剤を中空円筒状に加圧成形したものが広く用いられている。

【0003】又、正極活物質量を高めるためにはカーボン含有量は少ない（例えば3〜8%）方が望ましいが、これにより正極合剤表面と金型表面との摩擦が増大し、加圧成形時に正極合剤表面の剥れや割れ等が発生し易くなり合剤の成形性が極端に悪くなるという問題がある。これらの不都合を防止するために、ステアリン酸カルシウム、或いはステアリン酸亜鉛を潤滑剤として添加することが知られている。（特公平5-48578号）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記ステアリン酸カルシウム、或いはステアリン酸亜鉛を添加することで正極合剤の潤滑性が向上し、合剤表面の剥れや割れが防止できるが、かかる潤滑剤は親水性であるため、正極合剤の電解液吸液性を低下させてしまう。特に、負極合剤である亜鉛の腐食防止を目的に添加していた水銀を廃止した、いわゆる無汞化電池においては、亜鉛の接触性が悪く反応効率が低下するため、従来以上の電解液量が必要であり、上述のような潤滑剤による正極合剤の吸液性低下は電池の放電性能に更に悪い影響を及ぼす。

【0005】本発明の目的は、上記不都合を解消し、成形性が良好で且つ電解液の吸液性を低下させることの無い筒形アルカリ電池の正極合剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】正極活物質の二酸化マンガんに導電助剤として平均粒径5〜30 μm の黒鉛を混合し、中空円筒形に形成してなる筒形アルカリ電池の正極合剤において、正極合剤には前記黒鉛とは別に粒子形状が鱗片状で、且つ平均粒子径が2〜3 μm 、分布幅0〜5 μm の微粉末黒鉛を前記二酸化マンガんに対して0.5〜2%添加した。

【0007】

【作 用】筒形アルカリ電池の正極合剤を中空円筒状に加圧成形する際、ステアリン酸カルシウム、或いはステアリン酸亜鉛の代用として粒子形状が鱗片状で、且つ平均粒子径が2〜3 μm 、分布幅0〜5 μm の鱗状質の微粉末黒鉛を0.5〜2%添加すると正極合剤表面の剥れや割れ等が防止でき、成型性が改善される。又、正極合剤の電解液吸液性も向上する。

【0008】

【実施例】一般に筒型アルカリ電池に用いられている正極合剤としては、正極活物質である二酸化マンガんに炭素材料を混合したものが広く用いられている。この炭素材料は、正極合剤中に分散している二酸化マンガ粒子に有効に電子を運ぶ導電助剤としての役目を担うと共に、正極合剤を中空円筒状に加圧成形するための有効な材料でもある。

【0009】この導電助剤として用いられる炭素材料の具備すべき条件としては、（1）導電性に優れていること、（2）電解液の保液性に優れていること、（3）合剤の成形性に優れていること等でこれらの条件を具備し、アルカリ電池用の導電助剤として用いられているものが黒鉛粒子であり、天然黒鉛（鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛等）或いは人造黒鉛（カーボンブラック系等）等がある。

【0010】特に鱗状質の黒鉛は、炭素シート間の結合が弱いめ容易に剥離、或いは滑りやすく潤滑性に優れるため、正極合剤成形の際の潤滑剤として用いられているが、導電助剤として加える黒鉛は、平均粒径5〜30 μm で、ステアリン酸カルシウム或いは、ステアリン酸亜鉛等の潤滑剤を添加しない場合、成形のためには少なくとも10%以上の含有量が必要であるといわれている。

【0011】しかしながら、このような炭素材料（黒鉛）を多量に添加させることは、合剤中の正極活物質含量が減少し、電池放電容量が低下するので少ない程良い。

【0012】これに対し、本発明のように、ステアリン酸カルシウム、或いはステアリン酸亜鉛等の代りに微粉末黒鉛を僅かに添加することで成形性が良く、且つ電解液の吸液性も良好な正極合剤を少量の黒鉛添加量で得ることができるのである。以下にその詳細を試験結果に基づき説明する。

【0013】表1は正極合剤形成時の添加剤の配合比を示すもので、6例の正極剤によりLR6タイプのアルカリ電池を各々100個組立て、成形性、電解液吸液性及び放電特性について従来品との比較を行なった。又、その結果を表2に示した。

【0014】表1に示すように、比較実験に用いた正極合剤電池は、①：黒鉛A（平均粒子径10 μm ）を合剤に対し7.5%、ステアリン酸カルシウムを0.5%添加した従来品、②：黒鉛Aのみを7.5%を添加したも

の(例1), ㊦: 黒鉛Aを7.5%, 黒鉛B(平均粒子径 $3\mu\text{m}$)を0.3%添加したもの(例2), ㊧: 黒鉛Aを7.5%, 黒鉛Bを0.5%添加したもの(例3), ㊨: 黒鉛Aを7.5%, 黒鉛Bを1.5%添加したもの(例4), ㊩: 黒鉛Aを7.5%, 黒鉛Bを2.5%*

*%添加したもの(例5), ㊪: 黒鉛Bのみを7.5%添加したもの(例6), の7例で、その内㊦, ㊧, ㊨は本発明による正極合剤の例である。

【0015】

【表1】

添加剤	正極合剤の例						
	従来品	例1	例2	例3	例4	例5	例6
黒鉛A	7.5 %	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	—
黒鉛B	— (1.5%)	— (1.5)	0.3 % (1.9)	0.5 (2.1)	1.0 (2.6)	2.0 (3.8)	7.5 (7.1)
潤滑剤	0.5 %	—	—	—	—	—	—

黒鉛A: 平均粒径 $10\mu\text{m}$ (分布幅: $1\sim 40\mu\text{m}$)

黒鉛B: 平均粒径 $3\mu\text{m}$ (分布幅: $0\sim 5\mu\text{m}$)

() 内の数値は、実際に合剤中に含まれる粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の黒鉛の割合

潤滑剤: ステアリン酸カルシウム

【0016】又、表2に示す比較項目については、それぞれ下記要領で実施した。

【0017】成形不良数は、正極合剤面のひびや割れの発生数を目視によりカウントした。合剤強度は、ブッシュアルメータを用いて合剤の径方向の強度を測定した。

【0018】吸液量は、成形した合剤を正極缶に嵌合後セパレータを挿入し、これに40%KOH水溶液を2cc注入し40分間静置させた後、溜まったKOH水溶液を吸い出し、注入量からこの吸い出し量を差引いた値を合剤の吸液量とした。

【0019】連続放電は、2 Ω 負荷抵抗で終止電圧0.9Vまで連続放電させた時の放電持続時間を測定した。

【0020】比較試験の結果、表2に示すように㊦(例1)は、成形不可となった。これは潤滑剤としてのステアリン酸カルシウムを添加していないためである。又、㊧(例2)では、潤滑剤として黒鉛Bを添加したが成形※

※性が極めて悪い結果となった。これは黒鉛Bの添加量不足が原因しているためである。

【0021】㊨(例3), ㊩(例4), ㊪(例5)では、本発明の黒鉛Bの添加量を0.5~2.0%としたものであるが、これらのものは㊦の従来品に比べて合剤強度、吸液性、放電性能に於いて勝っており、又成形性についても全く問題が無いことは明白である。

【0022】一方、㊪(例6)のように黒鉛Bのみを添加した場合、吸液性は向上するものの合剤強度が極端に悪化してしまう。このように黒鉛Bのような微粉末黒鉛を100%使用すると成形密度が低下し成形合剤強度が小さくなるため電池組立上、更には電池性能上好ましくないといえる。

【0023】

【表2】

比較項目	正極合剤の例						
	従来品	例1	例2	例3	例4	例5	例6
成形不良数	0/100	100/100	41/100	0/100	0/100	0/100	0/100
合剤強度(g)	570	—	580	590	590	570	450
吸液量(g)	0.66	—	0.69	0.70	0.72	0.72	0.74
連続放電(hr)	2.0	—	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0

吸液量 : 成形合剤の40%KOH水溶液吸液量

連続放電: 負荷/2 Ω , 終止電圧/0.9V

【0024】

【発明の効果】筒形アルカリ電池の正極合剤を中空円筒状に加圧成形する際、粒子形状が鱗片状で、且つ平均粒子径が $2\sim 3\mu\text{m}$ 、分布幅 $0\sim 5\mu\text{m}$ の鱗片質の微粉末黒鉛を0.5~2%添加したので、潤滑剤としてのステア★

★リン酸カルシウム、或いはステアリン酸亜鉛が不要となり、上記微粉末黒鉛により正極合剤表面の剥れや割れ等が防止され、成型性が良好となる。又、正極合剤の電解液吸液性も改善され、電池性能が向上する。

フロントページの続き

(72)発明者 西尾 昌武
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内